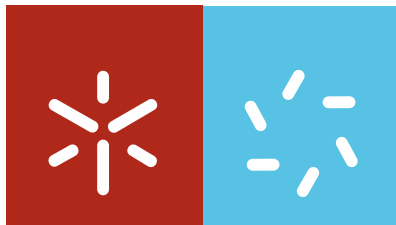


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Pedro miguel Coelho Belo Fernades de Carvalho

**Development of new decorative coatings
based on zirconium oxynitrides**



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Pedro Miguel Coelho Belo Fernandes de Carvalho

**Development of new decorative coatings
based on zirconium oxynitrides**

Tese de Doutoramento em Ciências
Área de Conhecimento de Física

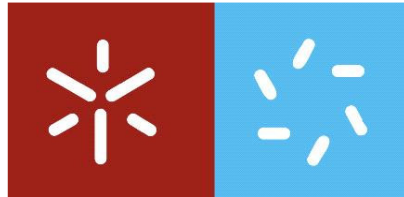
Trabalho efectuado sob orientação do
Professor Doutor Filipe Vilela Vaz
e do
**Professor Doutor Luís António Carvalho Gachineiro
da Cunha**

Setembro de 2008

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE, APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Pedro Miguel Coelho Belo Fernandes de Carvalho

**Development of new decorative
coatings based on zirconium
oxynitrides**

Tese de Doutoramento
Ciências – Área de conhecimento em Física

Trabalho efectuado sob a orientação do:
Doutor José Filipe Vilela Vaz

Outubro de 2008



To my children, family and wife

Acknowledgments

First of all I want to thank to Professor Filipe Vaz... About three years ago I was a secondary school teacher, with a dream... *to be a researcher, at least for some time!* Professor Filipe gave me that chance. But, Professor Filipe gave me not only the opportunity to be a Ph.D. student, but he also pushed my limits to the test. I will never forget the hundreds of hours of discussion with him about the results and its interpretation, some times by phone during late night. Me and Professor Filipe, several times, have some disagreements about the interpretation of the results, but always, and I mean always, he had the knowledge to put my ideas in the right track. Probably my future will change after my Ph.D, and I will fulfil completely my dream ...*to become a researcher*. For these reasons I would like to specially thank to Professor Filipe Vaz.

I want also to thank Doctor Juan Pedro Espinoz for his collaboration, knowledge and friendship.

A special and felt acknowledgement to Professor to Luís Cunha, for his important collaboration in this work, and especially for his unique friendship.

I want also to acknowledge Prof. Albano Cavaleiro and my friend and colleague Nuno Parreira, from the Mechanical Engineering Department of University of Coimbra, for the scientific support and use of the ultramicrohardness equipments.

These acknowledgements should be also extended to other elements of the Hardecoat Project consortium like: Dr. Nicolas Martin, Dr. Oksana Banack, Dr. Martin Fenker and Dr. Jean-François Pierson for the use of scientific equipment and as well as for the scientific discussions that we have maintained during the Hardecoat meetings.

I want also to thank to all collaborators from Physics Department from Universidade do Minho (specially those from campus de Azurem) and very specially to Adão Ferreira, for the friendship and dedication.

I want to acknowledge the Portuguese Science Foundation - FCT “Fundação para a Ciência e Tecnologia” for the PhD Grant No. SFRH/BD/31907/2006, and project nº POCTI/CTM/38086/2001 co-financed by European community fund FEDER. Also to acknowledge the European Union through the NMP3-CT-2003 505948 project "HARDECOAT". These two institutions have also made possible this thesis.

Abstract

Within the scope of a Ph.D. exam, a thesis entitled “*Development of new decorative coatings based on zirconium oxynitrides*” is proposed. The main objective of this project consists in the preparation of coloured-multifunctional thin films, with a wide range of properties. In order to prepare these films, the project will be focused on the study of the influence of processing conditions (gases partial pressures and bias voltage, among others) in the particular film’s growth characteristics: composition, crystalline and electronic structure, and morphology and the subsequent changes in the properties of the coatings, namely the electrical, optical and functional ones.

Regarding the manuscript organisation, this thesis is divided in seven chapters, where the first focus the main aspects that are related with the deposition process, together with a brief description of the deposition conditions that were selected for the preparation of the different series of films.

The study of the influence of the reactive gas flow and bias voltage in the deposition rate, target potential, substrate temperature and chemical composition range is carried out in chapter two, where the different groups of samples are presented. In this part it was concluded that reactive sputtering deposition method to prepare decorative zirconium oxynitride coatings is a rather complex system, where the main issue is the control of the flux of metallic atoms (zirconium) arriving to the substrate *versus* the thermodynamic affinity of the metalloids with the metallic ones.

In the third chapter, a detailed study of the structural features is presented, namely in what concerns to the texture and crystalline phases that are formed. This study reveals that the ternary system ZrO_xN_y exhibits a change from a *fcc* B1 NaCl-type films for low oxygen contents, to a structure that might be similar to that of *orthorhombic* Zr_3N_4 , with oxygen inclusions, at intermediate oxygen contents. For relatively high oxygen contents, the films exhibited only crystalline structures that were indexed as oxynitride ($\gamma\text{-Zr}_2\text{ON}_2$) and oxide phases (*monoclinic* ZrO_2).

The fourth chapter is dedicated to the characterisation of the binding characteristics and the electronic structure of the coatings. The variations observed in the FTIR and Raman

spectroscopy revealed a good correlation with the compositional and structural evolution. Raman study although does not disclose the possibility of having an oxide phase, do not show any clear evidences of this hypothesis. XPS valence band shows that the electronic structure of zirconium oxynitride is ruled by the Zr 4*p* levels, but the O 2*s*, N 2*s* and molecular orbitals associated with O 2*p*/N 2*p* and Zr 4*d* valence levels can also be observed. With the increase of the oxygen content, the films present a progressive transfer of zirconium 4*d* valence electrons to the “*p band*”, until the complete depopulation of the *d-band*, where the films become of insulator-type.

XPS core level showed that the films present zirconium in three different oxidation states, corresponding to Zr-N, ZrO_xN_y, Zr₃N₄ and ZrO₂ compounds.

REELS studies showed that, in the visible region, the coatings presented a continuous decrease of the plasmon loss when going from the films with *fcc* B1 NaCl-type structure until a complete vanishing in the oxide-type sample.

In chapter five, the characterisation of the electronic properties: electrical resistivity and electrical activation energy, is carried out. These properties were directly correlated with the composition and electronic structure. The initial low values of resistivity were related to rough metallic nature of the films, with the compositions varying between Zr and sub-stoichiometric ZrN(O). For higher oxygen contents, the resistivity of the films increased, with the formation of progressive change from that oxygen-doped ZrN crystalline phase towards a nitrogen+oxygen rich phase, similar to that of insulating Zr₃N₄. Regarding the oxynitride and oxide structures, the coatings presented high electrical resistivity and the conductivity is thermally activated.

In chapter six, the characterisation of the optical properties of the coatings was carried out. In this study it was possible to conclude that the zirconium oxynitride system is characterized by three major different optical behaviours, directly correlated with the compositional/structural features of the coatings. Optically the coatings evolve from an opaque nature to a semi transparent optical behaviour, with an overall decrease of the extinction coefficient, *k*, associated to an increase of the refractive index, *n*. The colour of the opaque coatings varies from bright yellow, golden yellow, red-brownish, purple to dark blue.

In chapter seven the functional properties of the coatings are characterized, with the study of hardness, adhesion, corrosion resistance and biocompatibility. It was concluded that, in spite of the basic conditions selected, the zirconium oxynitride coatings present the basic functional properties that may lead them to be used as a decorative coating for several objects/parts.

Resumo

No âmbito das provas de Doutoramento apresenta-se, aqui, uma proposta de tese, denominada “*Development of new decorative coatings based on zirconium oxynitrides*”. Este trabalho teve como motivo central a preparação e caracterização de revestimentos multifuncionais coloridos. Dos filmes assim obtidos, estudou-se a influência das condições de deposição (pressões parciais dos gases reactivos e tensão de polarização, entre outras) sobre a composição, estrutura cristalina e estrutura electrónica e morfologia dos filmes obtidos, e a consequente alteração das suas propriedades eléctricas ópticas e funcionais.

Quanto à organização, este trabalho encontra-se dividido em sete capítulos, onde o primeiro foca os aspectos mais relevantes do processo de deposição, assim como uma breve descrição das condições de deposição usadas para a preparação das diferentes séries de filmes produzidas.

No segundo capítulo é estudada a influência do fluxo dos gases reactivos e da polarização negativa dos substratos na taxa de deposição, potencial do alvo, temperatura de deposição dos filmes (substrato), e a sua composição química. Neste estudo foi possível concluir que a deposição por pulverização catódica reactiva de filmes finos de oxinitreto de zircónio é um sistema complexo onde o cerne do problema se baseia no controlo da quantidade de átomos do elemento metálico (zircónio) *versus* a afinidade termodinâmica dos elementos não metálicos (oxigénio e azoto) com o metal (zircónio), que estão presentes no filme em crescimento.

No terceiro capítulo apresenta-se um estudo detalhado da estrutura cristalina dos revestimentos, nomeadamente no que concerne às fases cristalinas encontradas e ao crescimento preferencial de alguns dos planos cristalográficos. Este estudo revelou que o sistema ZrO_xN_y apresenta quatro fases cristalinas distintas, dependendo fortemente da concentração de oxigénio nos revestimentos. Para baixas concentrações de oxigénio, os filmes apresentam uma estrutura cúbica de faces centradas de nitreto de zircónio, muito provavelmente dopado com oxigénio. Com o aumento da concentração de oxigénio, os filmes revelam uma estrutura cristalina semelhante à do nitreto de zircónio ortorrômbico (Zr_3N_4), com o oxigénio a ocupar posições intersticiais. Para concentrações de oxigénio relativamente elevadas, os filmes evoluem de uma estrutura cúbica de oxinitreto de zircónio ($\gamma\text{-Zr}_2\text{ON}_2$) para uma estrutura monoclinica de óxido de zircónio.

O quarto capítulo é dedicado à caracterização do tipo de ligação química e à estrutura electrónica dos revestimentos. Os estudos realizados por espectroscopia Raman confirmaram a evolução estrutural dos revestimentos obtida por difracção de raio-X, não sendo contudo conclusivos relativamente à possível existência de fases amorfas, nomeadamente nas fronteiras de grão. Os resultados obtidos por espectroscopia de fotoelectrões por raio-X (banda de valência) mostraram que a estrutura electrónica do oxinitreto de zircónio é composta pelos níveis de Zr 4*p*, O 2*s* e N 2*s* e pelas bandas O 2*p*/N 2*p* e Zr 4*d*, designadas respectivamente por *banda p* e a *banda d*. Com o aumento da concentração do oxigénio nos revestimentos, verificou-se uma progressiva transferência dos electrões da *banda d* para a *banda p*, até ao completo despovoamento da *banda d*, para os revestimentos com maior concentração de oxigénio. Da análise da energia dos fotoelectrões de maior energia verificou-se que os filmes apresentam zircónio em três estados de oxidação correspondentes aos compostos ZrN, ZrO_xN_y/Zr₃N₄ e ZrO₂. A espectroscopia de perda de energia de electrões mostrou uma contínua diminuição de intensidade dos modos colectivos de excitação (plasmões) com o aumento da concentração do oxigénio.

No capítulo cinco são estudadas as propriedades eléctricas dos revestimentos, tendo-se verificado que os mesmos apresentam propriedades eléctricas características dos metais, semicondutores e isoladores dependendo da concentração de oxigénio, em estreita correlação com a evolução da estrutura electrónica dos revestimentos.

O sexto capítulo é centrado no estudo das propriedades ópticas dos revestimentos. Este estudo possibilitou verificar que o sistema ZrO_xN_y apresenta três comportamentos ópticos distintos, directamente dependentes da composição e estrutura cristalina dos revestimentos. Dependendo da concentração de oxigénio, os revestimentos apresentam comportamentos ópticos uma vez mais característicos dos metais, semicondutores e isoladores, associados a uma diminuição do coeficiente de extinção e a um aumento do índice de refracção. Os revestimentos opacos apresentam uma variação de cores desde o amarelo claro, amarelo dourado, castanho, violeta e azul escuro.

As propriedades funcionais dos revestimentos são estudadas no capítulo sete, onde se pode concluir que, para as condições básicas de deposição seleccionadas, os revestimentos apresentam propriedades funcionais que podem possibilitar a sua utilização como revestimentos decorativos.

Table of contents

	Page
<i>Acknowledgments</i>	v
<i>Abstract</i>	vii
<i>Resumo</i>	ix
<i>Table of contents</i>	xi
<i>Introduction</i>	1
<i>The preparation techniques</i>	2
<i>The decorative thin films</i>	3
<i>Relationship of the present work with foregoing investigation in the GRF</i>	5
Chapter 1 – Samples Preparation	9
1.1. <i>The deposition technique: reactive magnetron sputtering</i>	10
1.2. <i>Deposition System</i>	23
1.3. <i>Samples preparation</i>	26
1.4. <i>References</i>	31
Chapter 2 – Prepared Samples	35
2.1. <i>Introduction</i>	36
2.2. <i>Characterization techniques</i>	38
<i>Calo Test</i>	38
<i>Rutherford backscattering (RBS)</i>	39
Results and discussion	
2.3. <i>Deposition rate</i>	42
2.4. <i>Target potential</i>	45
2.5. <i>Substrate temperature evolution</i>	49
2.6. <i>Composition of the films</i>	52
2.6.1. <i>The role of the gas mixture composition</i>	63
2.6.2. <i>The role of the ion bombardment</i>	69
2.6.3. <i>The role of the gas injection mode</i>	74
2.7. <i>Conclusions</i>	77
2.8. <i>References</i>	78
Chapter 3 – Structural features	81
3.1. <i>Introduction</i>	82
3.2. <i>Characterization techniques</i>	84
<i>X-Ray diffraction - Bragg-Brentano geometry</i>	85
<i>X-Ray diffraction - Glancing Incidence</i>	86
Results and discussion	
3.3. <i>Structure analysis of prepared films</i>	86
3.3.1. <i>Series 1 (85 % N₂ + 15 % O₂ - gas mixture)</i>	87
3.3.2. <i>Series 2 (95 % N₂ + 5 % O₂ - gas mixture)</i>	98
3.3.3. <i>Series 3 (85 % N₂ + 15 % O₂ - gas mixture – Biased samples)</i>	105
3.3.4. <i>Series 4 (samples prepared with oxygen pulsing - RGPP)</i>	109
3.4. <i>Conclusions</i>	114
3.5. <i>References</i>	115

Chapter 4 – Binding Characteristics.....	117
4.1. Introduction.....	118
4.2. Characterization techniques.....	119
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	119
Raman Spectroscopy.....	121
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	124
Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS).....	127
Results and discussion	
4.3. Binding characteristics of the prepared films.....	128
4.3.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	128
4.3.2 Raman Spectroscopy.....	131
4.4. Electronic structure and oxidation state.....	136
4.4.1. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	136
XPS – Valence band.....	137
XPS – Core level.....	140
4.4.2. Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS).....	147
4.5. Conclusions.....	150
4.6. References.....	151
Chapter 5 – Electronic Properties.....	157
5.1. Introduction.....	158
5.2. Characterization techniques.....	163
Two point technique - I - V curves.....	163
Four point probe technique – Van der Pauw geometry.....	165
Results and discussion	
5.3. Electrical behaviour of the zirconium oxynitride coatings.....	166
5.4. Conclusions.....	176
5.5. References.....	177
Chapter 6 – Optical Properties.....	179
6.1. Introduction.....	180
6.2. Characterization techniques.....	186
Spectrophotometry and colour space.....	186
Spectroscopic Ellipsometry.....	188
Results and discussion	
6.3. Optical behaviour of the zirconium oxynitride coatings.....	193
6.4. Conclusions.....	219
6.5. References.....	219
Chapter 7 – Functional Properties.....	223
7.1. Introduction.....	224
7.2. Functional properties.....	225
7.2.1. Hardness.....	225
Introduction.....	225
Characterization technique - Vickers indentation.....	226
7.2.2. Macro Stress.....	227
Introduction.....	227
Characterization technique – Deflection of the substrates.....	228

7.2.3. Adhesion.....	230
Introduction.....	230
Characterization technique – “Scratch test”.....	231
7.2.4. Corrosion behaviour.....	233
Introduction.....	233
Characterization techniques.....	234
Polarisation tests.....	236
Artificial sweat tests.....	236
7.2.5. Biocompatibility.....	237
Introduction.....	235
Characterization technique – Direct cytotoxicity test.....	235
Results and discussion	
7.3.1. Hardness and Young’s modulus.....	240
7.3.2. Adhesion.....	248
7.3.3. Corrosion behaviour.....	251
7.3.4. Biocompatibility.....	259
7.4. Application of the deposited coatings in several parts.....	259
7.5. Conclusions.....	264
7.6. References.....	264
Outputs and Future Research.....	269